

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217537

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C09D151/06
C09D123/26

(21)Application number : 10-020991

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 02.02.1998

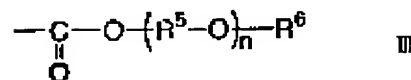
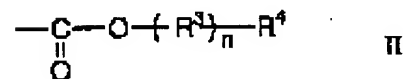
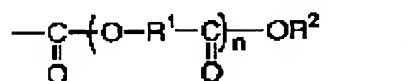
(72)Inventor : TOKITA TAKU
YORIHIRO KUNIHICO

(54) PRIMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a nonchlorine-based primer composition capable of imparting good adhesion by coating without carrying out pretreatment of a polyolefin molded product with a chlorine-based organic solvent and good in storage stability and a modified copolymer used as a principal component of the composition.

SOLUTION: This primer composition contains a modified copolymer prepared by adding at least one kind selected from substituent groups represented by formulae (a) to (c) [R1, R3 and R5 are each a ≥ 2 C alkylene group; R2, R4 and R6 are each a 1-40C alkyl group; (n) is an integer of 1-40] as a grafting chain to a propylene-butene copolymer or a propylene-butene-ethylene copolymer and an organic solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217537

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 9 D 151/06
123/26

識別記号

F I
C 0 9 D 151/06
123/26

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-20991

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月2日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 時田 卓

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 頼広 邦彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

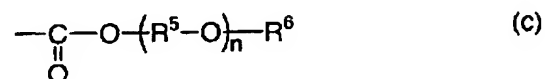
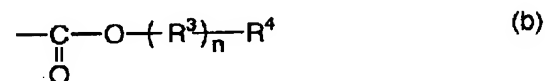
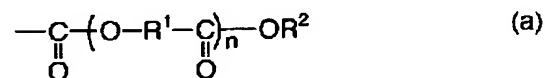
(54) 【発明の名称】 プライマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン成型品を塩素系有機溶剤で前処理することなく、塗装して良好な付着性を付与することができ、貯蔵安定性が良好な、非塩素系プライマー組成物およびその組成物の主成分として用いられる変性共重合体の提供。

【解決手段】 プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、式 (a) ~ (c) (式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、炭素数2以上のアルキレン基、 R^2 、 R^4 および R^6 は、炭素数1~40のアルキル基であり、 n は1~40の整数) で表される置換基から選ばれる少なくとも1種をグラフト鎖として付加してなる変性共重合体と、有機溶媒とを含むプライマー組成物、ならびにその変性共重合体。

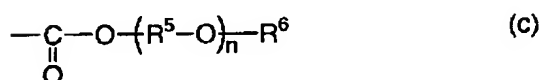
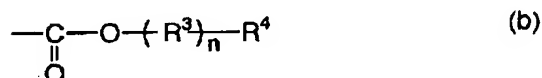
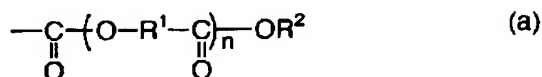
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、下記式 (a) ~ (c) :

【化1】

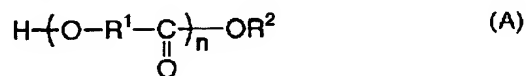


(式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~40のアルキル基であり、 n は1~40の整数)で表される置換基から選ばれる少なくとも1種をグラフト鎖として付加してなる変性共重合体と、有機溶媒とを含むプライマー組成物。

【請求項2】前記変性共重合体と有機溶媒の配合割合が、変性共重合体/有機溶媒が5/95~60/40の割合である請求項1に記載のプライマー組成物。

【請求項3】前記変性共重合体が、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させた後、下記式 (A) ~ (C) :

【化2】

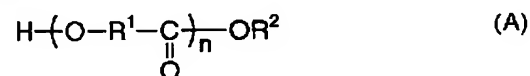


(式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~40のアルキル基であり、 n は1~40の整数)から選ばれる少なくとも1種の化合物を反応させてなるものである請求項1に記載のプライマー組成物。

【請求項4】プロピレン・ブテン共重合体またはプロピ

レン・ブテン・エチレン共重合体に、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させた後、下記式 (A) ~ (C) :

【化3】



(式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~40のアルキル基であり、 n は1~40の整数)から選ばれる少なくとも1種の化合物を反応させてなる変性共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プライマー組成物および変性共重合体に関し、特に、各種の成型品の表面を塩素系有機溶剤により洗浄すること無しに、塗装して、成型品表面に良好な塗装付着性を付与することができるプライマー組成物およびその組成物の主成分として用いられる変性共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン等のポリオレフィン成型品の表面に塗料を塗布したり、他の極性樹脂層を形成して、その付加価値を高めることが行われてきた。しかし、一般にポリオレフィンは極性が小さく、塗料や樹脂との付着性が悪かった。

【0003】そのため、成型品表面をプライマーで処理して塗料の付着性を改善させることが行われてきた。そのプライマーとして各種の組成物が提案されている(特公昭59-42693号公報、同61-11250号公報、同62-21027号公報、特開平2-110168号公報、同3-109471号公報)。

【0004】しかし、前記組成物を含め従来のプライマーは、いずれも被塗装素材の前処理として、素材表面を1, 1, 1-トリクロロエタン等の塩素系有機溶剤の蒸気洗浄が行われていない場合には、付着性が発現されないという欠点を有していた。一方、近年、環境保護および作業性改善等を背景に、塩素系有機溶剤の使用は制限あるいは禁止されつつある。そのため、プライマーとして各種の塩素化ポリプロピレンを原料とした各種組成物が提案されてきた。

【0005】また、バンパーに代表される自動車用部材はリサイクル化が進められており、塩素系塗料およびプライマーの使用は、リサイクルの際に好ましくないことがわかっている。そのため、非塩素系組成物のプライマーで、塩素系有機溶剤の前処理を必要とすることなく、素材と良好な付着性を有するプライマーの開発が望まれていた。

【0006】本発明者らは、上記の問題を解決するために、プロピレン・ブテン・エチレン3元共重合体にモノオレフィンジカルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させてなる変性ポリオレフィンを主成分とするプライマー組成物を先に提案した(特開平4-363372号公報)。しかし、このプライマー組成物は、上記の課題は解決したものの、その溶液の安定性、特に長期の貯蔵安定性が低いという欠点を有していた。

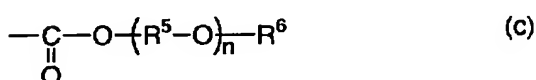
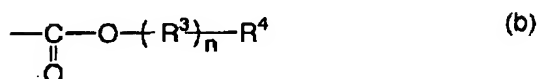
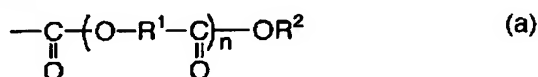
【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン成型品を塩素系有機溶剤で前処理することなく、成型品に塗装して良好な付着性を付与することができる、貯蔵安定性が良好な、非塩素系プライマー組成物およびその組成物の主成分として用いられる変性共重合体を提供することである。

【0008】

【問題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、下記式(a)～(c)：

【化4】

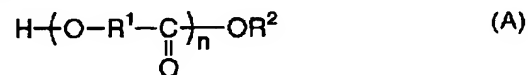


(式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～40のアルキル基であり、 n は1～40の整数)で表される置換基から選ばれる少なくとも1種をグラフト鎖として付加してなる変性共重合体と、有機溶媒を含むプライマー組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明は、前記プライマー組成物の主成分として用いられる変性共重合体として、プロピレ

ン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させた後、下記式(A)～(C)：

【化5】



(式中、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～40のアルキル基であり、 n は1～40の整数)から選ばれる少なくとも1種の化合物を反応させてなる変性共重合体を提供するものである。

【0010】以下、本発明のプライマー組成物およびその組成物の主成分である変性共重合体について、詳細に説明する。

【0011】本発明のプライマー組成物の主成分である変性共重合体は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体の2元または3元共重合体に、前記式(a)～(c)で表される置換基から選ばれる少なくとも1種をグラフト鎖として付加してなるものである。

【0012】この変性共重合体の主要構成成分であるプロピレン・ブテン共重合体は、分子中に1個以上のプロピレンに由来する構造単位と、1個以上のブテンに由来する構造単位とを有するものであり、また、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体は、分子中に1個以上のプロピレンに由来する構造単位と、1個以上のブテンに由来する構造単位と、1個以上のエチレンに由来する構造単位とを有する共重合体であり、これらの共重合体は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。

【0013】このプロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体におけるプロピレンの含有量は、通常、90～10モル%であり、好ましくは90～50モル%である。また、ブテンの含有量は、通常、45～5モル%であり、好ましくは35～10モル%である。さらに、エチレンの含有量は、通常、25～0モル%であり、好ましくは20～0モル%である。

【0014】また、これらのプロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体は、得

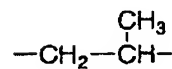
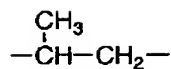
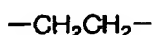
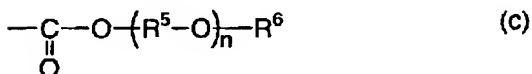
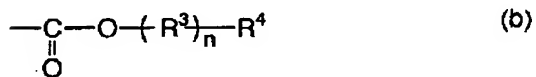
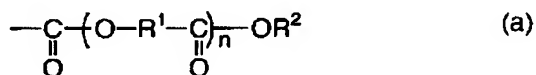
られるプライマー組成物の凝集力が高く、組成物を成型品に塗装して得られる塗膜が十分な凝集力を持ち、またこの共重合体の変性物を有機溶剤に溶解して作業性が良好な溶液粘度を示す点において、デカリン中135℃で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.2~2dl/g、特に0.3~1dl/gのものが好ましい。

【0015】これらのプロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体は、常法に従って製造することができる。例えば、バナジウム系触媒、あるいはマグネシウム、チタン、ハロゲン等を主成分とするチタン系触媒などを用いて、プロピレンとブテン、またはプロピレン、ブテンおよびエチレンを共重合させることによって製造することができる。

【0016】また、変性共重合体にグラフト鎖として付加される置換基は、下記式(a)~(c)で表されるものから選ばれる少なくとも1種である。

【0017】

【化6】



等で表される炭素数2または3のアルキレン基、 R^4 がメチル基またはエチル基、かつ n が5~8の整数であるものが好ましい。さらに、前記式(c)で表される置換基の中でも、 R^5 が前記 R^3 について例示の式で表される炭素数2または3のアルキレン基、 R^6 がラウリル基、かつ n が5~8の整数であるものが好ましい。

【0020】変性共重合体において、これらのグラフト鎖は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体からなる主骨格分子鎖1個に対し、0.3~10個付加しているものが好ましく、特に、0.5個~5個付加しているものが好ましい。

【0021】前記のグラフト鎖を有する変性共重合体を得るためには、まず前記のプロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させた後、下記式(A)~(C)で表わされる化合物を反応させることで得ることができる。

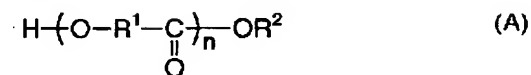
【0018】上記式(a)~(c)において、 R^1 、 R^3 および R^5 は、同一でも異なってもよく、炭素数2以上のアルキレン基である。また、 R^2 、 R^4 および R^6 は同一でも異なってもよく、炭素数1~40のアルキル基である。この炭素数1~40のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ラウリル基等を挙げることができる。さらに、 n は1~40の整数である。

【0019】前記式(a)で表される置換基の中でも、 R^1 が $\text{—}(\text{CH}_2)_5\text{—}$ 等の炭素数5のアルキレン基、 R^2 がブチル基、かつ n が22であるものが好ましい。また、前記式(b)で表される置換基の中でも、 R^3 が下記式：

【化7】

【0022】

【化8】



【0023】上記式(A)~(C)において、 R^1 ~ R^6 および n は前記式(a)~(c)について定義したとおりである。

【0024】不飽和カルボン酸およびその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、

フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体（例えば、酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等）を挙げることができる。これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体モノマーは、1種単独であるいは複数種で使用する事ができる。

【0025】これらの不飽和カルボン酸およびその誘導体は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、0.5～20wt%の割合、好ましくは1～15wt%の割合でグラフト共重合させることが好ましい。

【0026】プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、上記不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種（以下、「グラフトモノマー」という）をグラフト共重合させる方法は、特に制限されず、種々の方法を挙げることができる。例えば、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体を有機溶媒に溶解し、グラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤を添加して、加熱および攪拌してグラフト共重合反応させる方法；プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体を加熱溶解して、得られる溶液にグラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト共重合反応させる方法；プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体、上記グラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤を予め混合し、得られた混合物を押出機に供給して加熱混練しながらグラフト共重合させる方法；粉末状のプロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体に、グラフトモノマーおよびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、粉末状の該共重合体が溶解しない温度で加熱し、グラフト共重合反応させる方法などを挙げることができる。これらの方法の中でも、副生物の生成が少なく、次の反応を効率よく行うことができるという観点からは、有機溶媒を使用しない方法が好ましいが、有機溶媒を使用した場合でも、得られた変性共重合体を貧溶媒により析出、洗浄し、副生物を除去すればよい。

【0027】反応温度は、50℃以上、特に、80～200℃の範囲が好適であり、反応時間は2～10時間程度である。また、反応方式は、回分式および連続式のいずれでもよいが、グラフト共重合を均一に行うためには回分式が好ましい。

【0028】グラフト共重合反応に使用するラジカル重合開始剤は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体と、グラフトモノマーとの反応を促進するものであればいずれのものでもよく、特に制限されない。特に、グラフト効率が良好であ

る点で、有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。

【0029】このラジカル重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン-3, 1, 4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルペルオキシド）ヘキサン、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびtert-ブチルペルエチルアセテート等を挙げることができる。これらの中でも、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1, 4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンが好ましい。ラジカル重合開始剤は、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体100重量部に対して、0.001～10重量部程度の量で使用されることが好ましい。

【0030】前記グラフト共重合反応において、有機溶媒が使用される場合、用いられる溶媒は特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、エタノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】本発明において、前記不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させた、プロピレン・ブテン共重合体またはプロピレン・ブテン・エチレン共重合体（以下、「グラフト共重合体」という）を、前記式（A）～（C）で表される化合物と反応させて、変性共重合体を得ることができる。

【0032】前記式（A）で表される化合物としては、例えば、アルコールにε-カプロラクトン等の環状エステルの開環重合物を付加させることにより製造されるものが挙げられる。また、式（B）で表される化合物とし

ては、例えば、脂肪族アルコール等を挙げることができる。さらに、式(C)で表される化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールアルキルエーテル等を挙げることができる。これらの式(A)～(C)で表される化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】前記グラフト共重合体に対する、式(A)～(C)で表される化合物の反応量は、グラフト共重合体にグラフトしているグラフトモノマーに対して1モル当量以下、好ましくは0.01～0.5モル当量が好ましい。

【0034】グラフト共重合体と、式(A)～(C)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種との反応は、溶媒の存在下あるいは非存在下に、触媒を使用して、あるいは触媒を使用せずに行うことができる。

【0035】溶媒を使用する場合に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環族系炭化水素、エタノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒などを挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】触媒を使用する場合には、用いられる触媒として、例えば、Zn、Pb、Co、Ti、Mg、Ba、Na等の酢酸塩、アルコキシド、酸化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩を、また、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを挙げることができる。これらの中では、酢酸亜鉛、チタンテトラブトキシaid、p-トルエンスルホン酸等が、好ましく使用される。

【0037】反応温度は、50℃以上、特に、80～200℃の範囲が好適であり、反応時間は2～20時間程度である。また、反応方式は、回分式、連続式のいずれでもよく、特に制限されないが、グラフト共重合を均一に行うためには回分式が好ましい。

【0038】本発明のプライマー組成物は、上記の変性共重合体を有機溶媒に溶解あるいは分散して使用される。使用される有機溶媒は特に限定されないが、芳香族系炭化水素が好ましく、特に、アルキル置換芳香族炭化水素が好ましい。アルキル置換芳香族炭化水素の具体例としては、トルエン、キシレン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、アミルトルエン、ジフェニルエタン、テトラリン、デカリン、エチルベンゼン、トリエチルベンゼン、クメン、イソプロピルトルエン等が挙げられる。

【0039】本発明のプライマー組成物における変性共重合体と有機溶媒の配合割合は、変性共重合体/有機溶媒が5/95～60/40の割合であり、好ましくは1

0/90～50/50の割合である。変性共重合体の割合が低すぎると、得られるプライマー塗膜の膜厚が薄くなり、所期の強度を得ることができず、また、塗りムラが生じるおそれがある。また、変性共重合体の割合が高すぎると、溶液の粘度が高くなり、塗装作業性が悪化するおそれがある。

【0040】さらに、本発明のプライマー組成物は、前記変性共重合体および有機溶媒以外に、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤、無機顔料、有機顔料等の着色剤、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤などの成分を含有していても良い。用いられる無機顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、鉛丹、亜酸化銅、ベンガラ、鉄黒、カドミウムイエロー等のカドミウム系顔料、モリブデンレッド、銀朱、黄鉛、ジクロロメート、酸化クロム、紺青、カーボンブラック、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、普通軽質炭酸カルシウム、極微細炭酸カルシウム、アルミナホワイト、ホワイトカーボン等を挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上を用いても良い。

【0041】本発明のプライマー組成物は、オレフィン系重合体もしくは共重合体やその他の重合体からなる成型品表面に塗装を行う場合に、成型品への塗料の付着性を向上させるために有効である。特に本発明のプライマー組成物は、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリ-1-ブテン、ポリスチレン等の α -オレフィン(共)重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体等からなる成型品の塗装に好適に用いることができる。

【0042】さらに、本発明のプライマー組成物は、上記のオレフィン系重合体やその共重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成型品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレン・プロピレン・ターポリマーゴム(EPT)等の各種の樹脂またはゴムからなる成型品、例えば、自動車用バンパー等の成型品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも適用することができる。また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、プライマー、接着剤等を塗布した表面に下塗りし、その表面への塗料等の付着性を改善すると共に、低温衝撃性等にも優れる塗膜を形成するためにも用いることができる。

【0043】また、本発明のプライマー組成物が適用される成型品は、上記の各種重合体あるいは樹脂が、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形等の公

知の成型法のいずれの方法によって成型されたものでもよい。

【0044】本発明のプライマー組成物を成型品の表面に適用する方法としては、噴霧塗布が好適であり、例えば、スプレーガンにて成型品の表面に吹き付けられる方法が挙げられる。成型品への塗布は、常温で行えばよく、塗布した後、自然乾燥や加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥して、塗膜を形成することができる。

【0045】以上のように、成型品の表面に本発明のプライマー組成物を塗布し、乾燥させた後、該成型品の表面には、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって、塗料を塗布することができる。塗料を塗布した後、ニクロム線、赤外線、高周波等によって加熱する通常の方法に従って塗膜を硬化させて、所望の塗膜を表面に有する成型品を得ることができる。塗膜を硬化させる方法は、成型品の材質、形状、使用する塗料の性状等によって適宜選択される。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。また、以下において、塗膜の物性は下記の方法に従って評価した。

【0047】基盤目試験

プライマー組成物を塗装し、さらに上塗り塗料を塗装して塗膜を形成してなる基材の表面に、JIS K5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて、基盤目を刻みつけて試験片を作成する。次に、粘着テープ（ニチバン（株）製、セロテープ）を、試験片の基盤目上に貼り付けた後、これを速やかに90°の方向に引っ張って剥離させ、基盤目100個の内で剥離されなかった基盤目の個数を数え、付着性の指標とする。

【0048】剥離強度

基材上に塗膜を調製し、1cm幅にカッター刃で基材に刃が到達するまで切れ目を入れ、端部を剥離させた後、その剥離した端部を50mm/分の速度で180°の方向に塗膜が剥離するまで引っ張り、剥離強度を測定する。

【0049】耐水試験

試験片を40℃の水中に240時間浸漬させた後、上記の基盤目試験および剥離強度の測定を行う。

【0050】貯蔵安定性

溶液中の分散粒子の様子を顕微鏡で観察し、初期と1ヶ月後の分散粒径を調べた。

【0051】（合成例1）攪拌装置を備えた容量1.0lのオートクレーブに、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体（ヒュルス社製、ベストプラスト750、エチレン/プロピレン/ブテン：11/66/23モル%、 $[\eta]: 0.71 \text{ dl/g}$ ）を96g、トルエン240mlを仕込み、攪拌下に145℃まで昇温した。次いで、無水マレイン酸16.2g、およびジ-tert-ブチル

ペルオキシド5.6gを、それぞれ4時間を要して分割して加えた後、さらに145℃で2時間攪拌して無水マレイン酸グラフト共重合体溶液（以下、「グラフト共重合体（A）」という）を得た。このグラフト共重合体（A）溶液に、多量のアセトンを加え、グラフト共重合体（A）を析出させた後、アセトンで繰り返し洗浄し、グラフト共重合体（A）を得た。このグラフト共重合体（A）における無水マレイン酸のグラフト量を測定したところ、4.8%であった。

【0052】（合成例2）攪拌装置を備えた容量1.0lのオートクレーブに、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体（ヒュルス社製ベストプラスト708、エチレン/プロピレン/ブテン：12/68/20モル%、 $[\eta]: 0.51 \text{ dl/g}$ ）を220g仕込み、攪拌下に165℃まで昇温した。次いで、無水マレイン酸11.0gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド2.3gを、それぞれ1.5時間を要して分割して加えた後、さらに165℃で1時間攪拌して無水マレイン酸グラフト共重合体（以下、「グラフト共重合体（B）」という）を得た。このグラフト共重合体（B）における無水マレイン酸のグラフト量を測定したところ、3.4%であり、また、トルエンで希釈して固形分濃度20%に調整したものの溶液粘度は、E型粘度で240mPa・sであった。

【0053】（実施例1）攪拌装置を備えた容量1.0lのオートクレーブに、合成例1で調製したグラフト共重合体（A）71g、脱水処理したトルエン154g、グラフト変性用モノマー（ダイセル化学工業（株）製、プラクセルE1464； $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{O})_2\text{H}$ 、ブチルアルコールカプロラクトン付加物）30g、およびパラトルエンスルホン酸0.89gを仕込み、攪拌下に165℃まで昇温し、そのまま8時間攪拌した。降温後、トルエンを加えて、固形分濃度20%の変性共重合体溶液に調製した。この変性共重合体溶液の粘度は、E型粘度で61mPa・sであった。この変性共重合体溶液を試料とし、イソプロピルアルコールで表面を洗浄したポリプロピレン（X708；グラントポリマー（株）製）角板に、塗布量が70g/m²となるように噴霧塗布した。次に、上塗り塗料（日本ビーケミカル（株）製、R-278（白））を乾燥膜厚が30μm（基盤目試験用、剥離試験用は100μm）になるように塗布して塗膜を形成した。室温で10分間放置した後、100℃のエアオーブンに入れ、30分間焼き付けし、試験片を作成した。この試験片について、基盤目試験、剥離試験および耐水試験を行った。結果を表1に示す。

【0054】（実施例2）攪拌装置を備えた容量1.0lのオートクレーブに、合成例2で調製したグラフト共重合体（B）溶液225g、実施例1で用いたものと同様のグラフト変性用モノマー20g、および酢酸亜鉛

0.7 gを仕込み、実施例1と同様に反応させた。得られた変性共重合体溶液に、トルエンを加えて、固形分濃度を20%に調製した。この変性共重合体溶液の粘度は、E型粘度で49 mPa・sであった。この変性共重合体溶液を試料とし、実施例1と同様にして試験片を作成し、基盤目試験、剥離試験および耐水試験を行った。結果を表1に示す。

【0055】（実施例3）グラフト変性用モノマーとして、ポリエチレングリコールラウリルエーテル（前記一般式（C）において、 R^5 ： $-C_2H_4-$ 、 R^6 ：ラウリル基、nが5である化合物に該当）を4.9 g、バラ

トルエンスルホン酸0.9 gを使用した以外は、実施例2と同様にして反応を行い、固形分濃度20%、溶液粘度90 mPa・sの変性共重合体溶液を得た。これを試料とし、実施例1と同様に試験片を作成し、基盤目試験、剥離試験および耐水試験を行った。結果を表1に示す。

【0056】（比較例1）合成例1で調製したグラフト共重合体（A）を、そのまま試料として使用し、実施例1と同様の方法で試験片を作成し、基盤目試験、剥離試験および耐水試験を行った。結果を表1に示す。

【0057】

表1

	初期		耐水試験後	
	基盤目試験	剥離強度	基盤目試験	剥離強度
実施例1	100	890	100	960
実施例2	100	800	100	820
実施例3	100	850	100	900
比較例1	100	600	100	800

注 *基盤目試験；X/100

*剥離強度；g/cm

【0058】（実施例4～6、比較例2）実施例1～3および比較例1の試料の分散粒径を合成直後および1ヶ月後に測定し、貯蔵安定性の目安とした。結果を表2に

示す。

【0059】

表2

	合成直後	1ヶ月後
実施例4	2～10	2～10
実施例5	5～10	5～10
実施例6	2～10	2～15
比較例2	2～10	2～50（沈殿）

単位； μm

【0060】

【発明の効果】本発明のプライマー組成物は、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン成型品を塩素系有機溶剤で前処理することなく、成型品に塗装して良好な付

着性を付与することができ、しかも貯蔵安定性に優れるものである。また、本発明の変性共重合体は、前記プライマー組成物の主成分として好適なものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003505

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

G09D123/28
G08J 7/04
G09D175/04

(21)Application number : 06-158135

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.06.1994

(72)Inventor : OOHAYASHI HIROHARU
OISHI HIROSHI
AKIYAMA HAJIME

(54) COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating material composed of a chlorinated material of a specified (modified) polyolefin, excellent in adhesion, water resistance, solvent resistance and resistance to thermal deformation and useful as a coating primer, an exterior coating, etc., for a polyolefin resin.

CONSTITUTION: This coating material is composed of (A) a chlorinated material of a low crystalline polyolefin(PO) having \leq 40% crystallinity and (B) a chlorinated material of a modified PO (GP). In addition, GP in the component (B) is preferably a modified material synthesized by adding an (anhydrous) unsaturated carboxylic acid to PO, a modified material synthesized by reacting an active hydrogen compound with the modified material, a modified material synthesized by adding an unsaturated compound containing NH₂ or OH to PO or a modified material synthesized by reacting an NCO-containing polyurethane with one of these modified materials. The content of the bonded chlorine in the components (A) and (B) is 5 to 50wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]